



## Studies on ion transfer across single microdroplet : water interface

著者	根岸 貴幸
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 3654, 2005.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2005
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5567">http://hdl.handle.net/2241/5567</a>

氏 名（本籍）	ね ぎし たか ゆき 根 岸 貴 幸（埼 玉 県）
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	博 甲 第 3654 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	<b>Studies on Ion Transfer across Single Microdroplet / Water Interface</b> (単一微小油滴／水界面を経由したイオン移動過程の研究)
主 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授 Ph. D. 山 本 泰 彦
副 査	筑波大学助教授 工学博士 中 谷 清 治

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

油／水界面を経由して起こるイオン移動過程は、溶媒抽出や生体膜プロセス等に関連しており、界面における溶媒和・脱溶媒和過程、吸脱着過程、イオン対生成過程等を明らかにすることは極めて重要である。従来、油／水界面イオン移動過程の研究は大きな油／水 2 相界面系で界面を分極することで行なわれてきたが、イオン対抽出のような中性種は油／水界面を形成する間に移動が起こるため、その速度論的解析は極めて困難であった。本研究では単一微小油滴／水系に適用できるマイクロキャピラリーインジェクション／マニピュレーション－顕微分光－電気化学法を製作し、単一油滴中の溶質は短時間に全て電解できること等の特徴を利用して分配非平衡状態を誘起し、油／水界面を経由して起こるイオン移動過程及びイオン対抽出過程の速度論的解析を行った。

光学顕微鏡下でマイクロキャピラリーを操作し単一マイクロメートルサイズの油滴を水相中で微小電極に接触させ電気化学測定を、また、集光したレーザー光及び白色光を用いて単一油滴の蛍光及び吸収測定を可能とした手法を製作した。本手法を用いて単一微小油滴中の溶質を電解することで電解生成物イオンの油滴から水相への移動速度と液間電位の関係を明らかにした。また、電解による分配非平衡状態からの緩和過程である水相から油滴へのイオン移動を誘起し、油／水界面を経由した速いイオン対抽出速度を初めて直接計測することに成功した。油／水界面への吸着を伴わない（フェロセニルメチル）トリメチルアンモニウムイオン（ $\text{FcN}^+$ ）とヘキサフルオロリン酸イオン（ $\text{PF}_6^-$ ）のイオン対抽出系では、抽出速度は  $\text{PF}_6^-$  濃度に依存せず  $\text{FcN}^+$  濃度のみに比例したことから、油／水界面において  $\text{FcN}^+$  が透過する過程が律速段階となって抽出が進み、電気的中性の条件を満たすため  $\text{PF}_6^-$  が油滴中に移動することを明らかにした。油／水界面への吸着を伴うウンデシル硫酸イオン（ $\text{C}_{11}^-$ ）、ドデシル硫酸イオン（ $\text{C}_{12}^-$ ）、トリデシル硫酸イオン（ $\text{C}_{13}^-$ ）と  $\text{FcN}^+$  のイオン対抽出系では、界面吸着のしやすさ（ $\text{C}_{13}^- > \text{C}_{12}^- > \text{C}_{11}^-$ ）に依存して  $\text{C}_{11}^-$  系では  $\text{C}_{11}^-$  の界面透過過程が抽出速度の律速となり、電気的中性の条件を満たすため  $\text{FcN}^+$  が移動して抽出が起こることを  $\text{C}_{12}^-$  及び  $\text{C}_{13}^-$  系では界面吸着した  $\text{C}_n^-$ （ $n = 12, 13$ ）と  $\text{FcN}^+$  のイオン対生成とその移動が抽出の律速段階になることを、イオン対抽出速度の濃度依存性、イオン移動電位、界面張力の測定から明らかにした。

メチレンブルー ( $\text{MB}^+$ ) と  $\text{C}_{12}^-$  のイオン対抽出系では、中性近傍の pH では速度論的にこれらイオンの抽出が律速となるが、pH が低くなると油相に移動しにくい  $\text{H}^+$  と  $\text{C}_{12}^-$  の抽出が起こった後、油相中の  $\text{H}^+$  と水相中の  $\text{MB}^+$  が界面を経由してイオン交換する過程が律速になることを示した。トリブチルスズ ( $\text{TBT}^+$ ) (またはトリフェニルスズ) とメロシアン ( $\text{MC}^-$ ) の抽出系においても、水溶液中の塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 濃度が高いと  $\text{TBT}^+$  は油相に移動しにくい  $\text{Cl}^-$  と抽出された後、油相中の  $\text{Cl}^-$  と界面吸着した  $\text{MC}^-$  のイオン交換が起こり、対イオンの濃度、界面吸脱着、イオン移動の起こりやすさに依存した抽出過程を議論できた。単一微小油滴／水系で速度論的解析を行うことにより、油／水界面におけるイオン移動、イオン対移動過程の詳細なメカニズムを明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、綿密な研究計画の立案と注意深い実験の結果成し遂げられており、単一微小油滴を操作し、単一液滴の電気化学・分光計測を可能にする手法(マイクロキャピラリーインジェクション／マニピュレーションー顕微分光ー電気化学法)を開発して、油／水界面を経由したイオン移動過程とイオン対抽出過程に関する研究に展開した。単一微小油滴／水系においては、水溶液バルク相から微小油滴界面への物質移動が定常的な球拡散で速くなり、また、油滴界面から油滴内部への物質移動はマイクロメートルサイズの距離の拡散であるため速やかに起こる。さらに、油滴内の溶質の迅速電解で分配非平衡状態を誘起できることを利用して、油／水界面を経由する速い物質移動過程を速度論的に解析できるようになったことは高く評価される。イオン対抽出のメカニズムは、従来、平衡論から推測されてきたが、界面を移動する化学種を計測していないため、界面吸着を伴わないイオンの組合わせにおいてもそのメカニズムは明らかにできなかった。本研究で反応速度論的にイオン対抽出過程を計測・解析することで、移動するイオンの界面吸着の有無とイオン対生成過程、イオン交換過程の関係を明確にし、イオン対抽出のメカニズムを解明したことは研究として価値がある。溶媒抽出やクロマトグラフィー、生体膜プロセス、エマルション系における化学反応等を解明する上で、本アプローチと得られた結果は非常に有用であり、分析化学やコロイド・界面化学等の分野の研究に大きく貢献した。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。